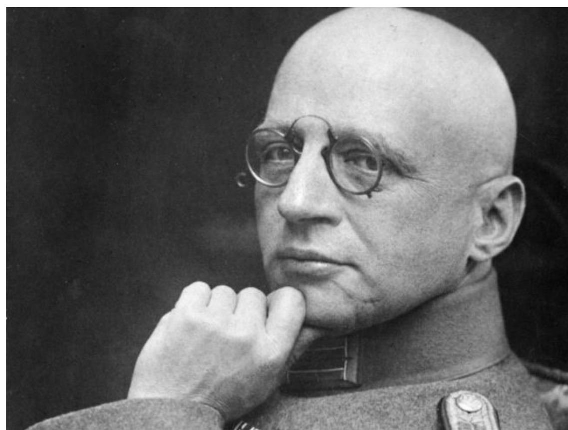
Equilíbrio Químico

O equilíbrio químico na história da Primeira Guerra Mundial

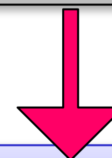


 Fritz Haber (1868-1934) inventor do processo da síntese da amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio, catalisado por osmio

 Carl Bosh levou o processo para escala industrial

A amônia catalisada por platina reage com oxigênio e produz o ácido nítrico.

A neutralização do ácido nítrico pela amônia leva ao **nitrato de amônio**

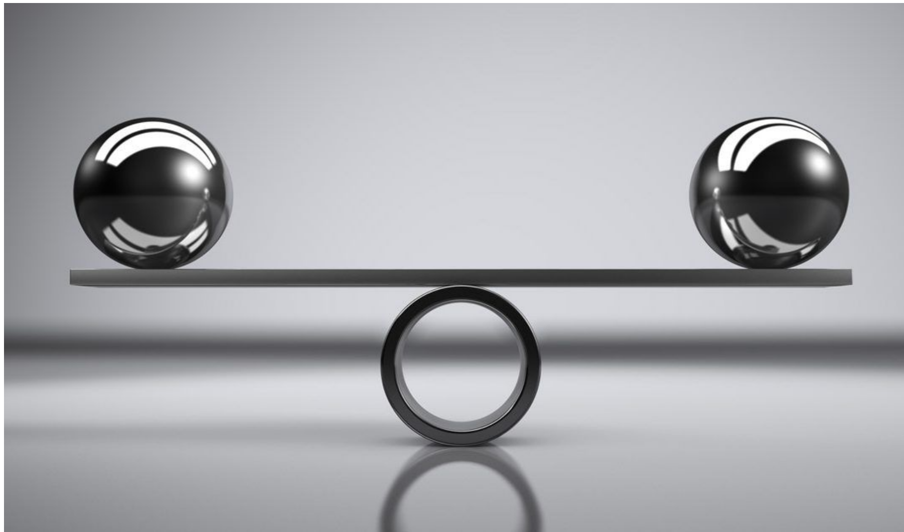


É um **material estratégico**, matéria-prima para fertilizantes e explosivos

http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=1808

A natureza do equilíbrio

Equilíbrios estáticos

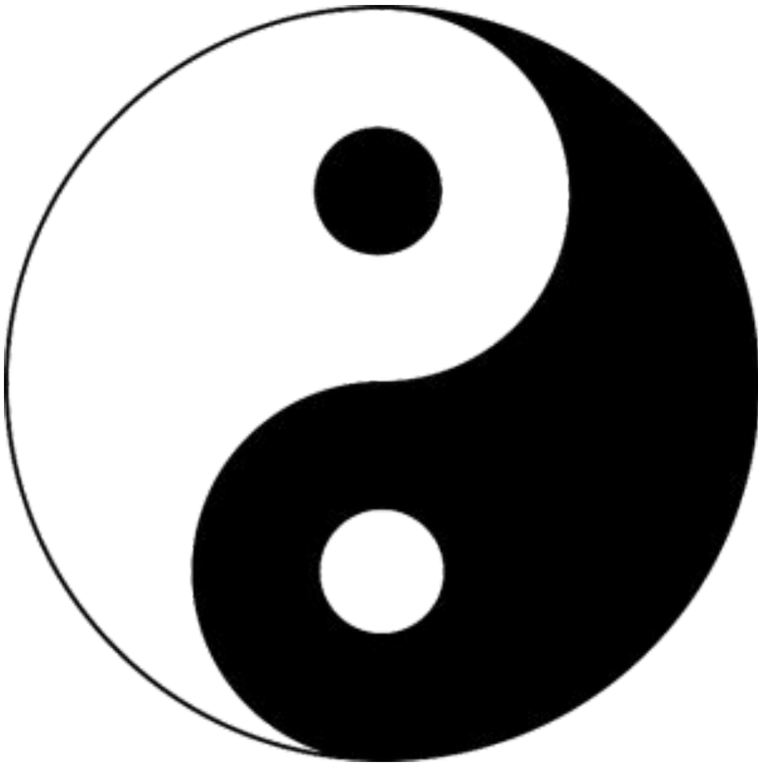


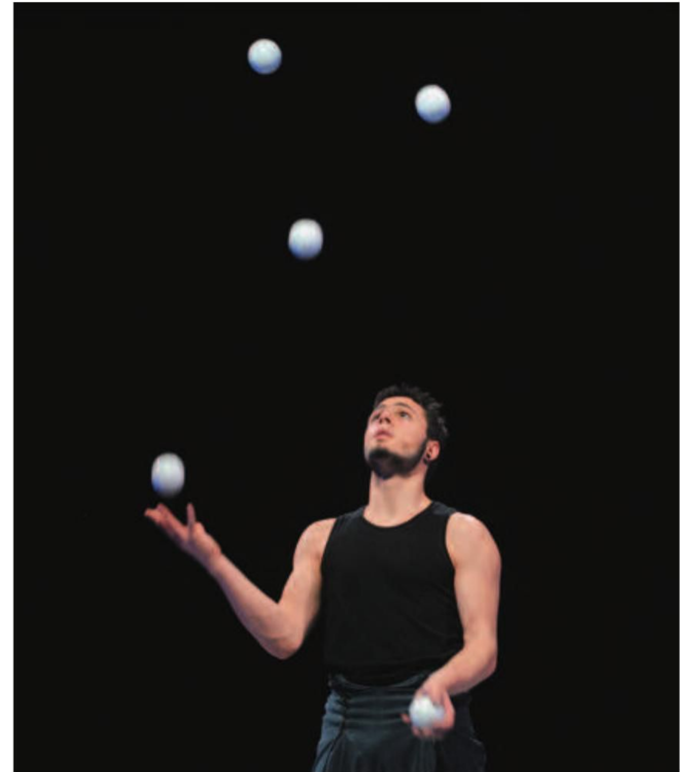
F1 = F2



F1 > F2

Equilíbrio Dinâmico

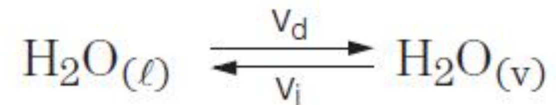




Processos de equilíbrio dinâmico

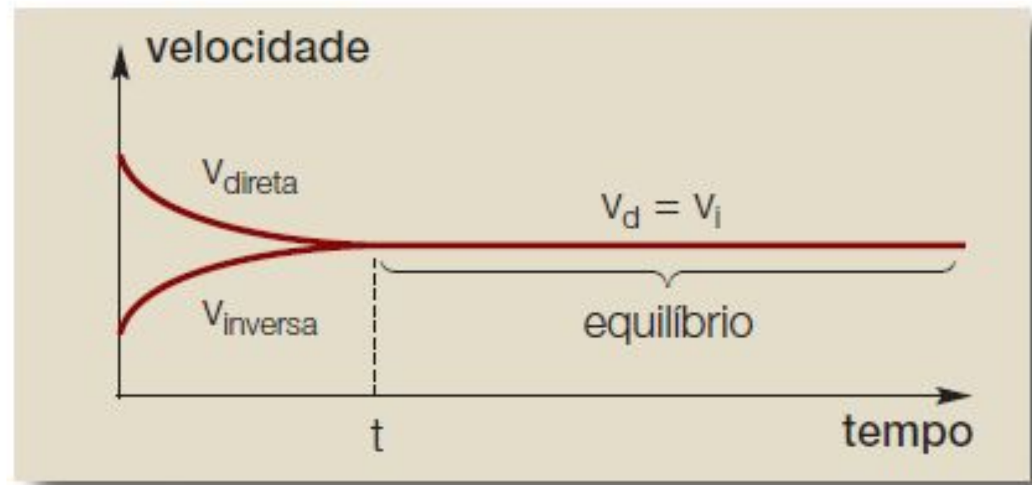


Água líquida em equilíbrio com seu vapor, sistema fechado a TA.



v_d = velocidade de vaporização

v_i = velocidade de condensação



Reações Químicas



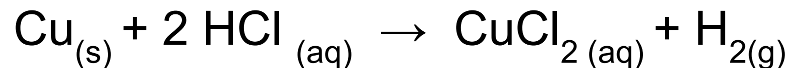


A reação ocorre?

Em que condição?

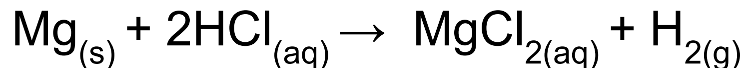
Em que extensão?

Com qual velocidade?



$$Cu_{(s)} + 2\ HCl_{(aq)} \rightarrow CuCl_{2\ (aq)} + H_{2(g)}$$

Ocorre? Não



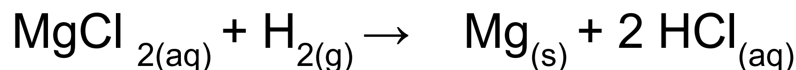
$$Mg_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow MgCl_{2(aq)} + H_{2(g)}$$

Ocorre? Sim

Em que extensão? Completa

Velocidade? Moderada / rápida

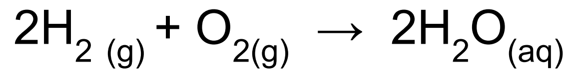
Reação inversa



$$MgCl_{2(aq)} + H_{2(g)} \rightarrow Mg_{(s)} + 2\ HCl_{(aq)}$$

Ocorre? **Não**

Completo / Irreversível / termodinâmico



Ocorre? **Depende**

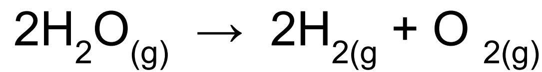
Nunca

Ativação / catalisador

Ocorre em que extensão? **Completamente**

Velocidade? **Rápida / explosiva**

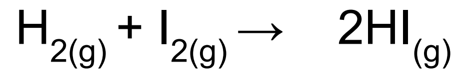
Reação inversa



https://www.youtube.com/watch?v=QTkzLPDDfJA

Ocorre? **Não**

Completa / irreversível / controle cinético



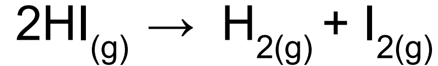
$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2HI_{(g)}$

Ocorre? **Sim**

Extensão? **Parcialmente**

Velocidade? **Moderada**

Reação inversa



$2HI_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + I_{2(g)}$

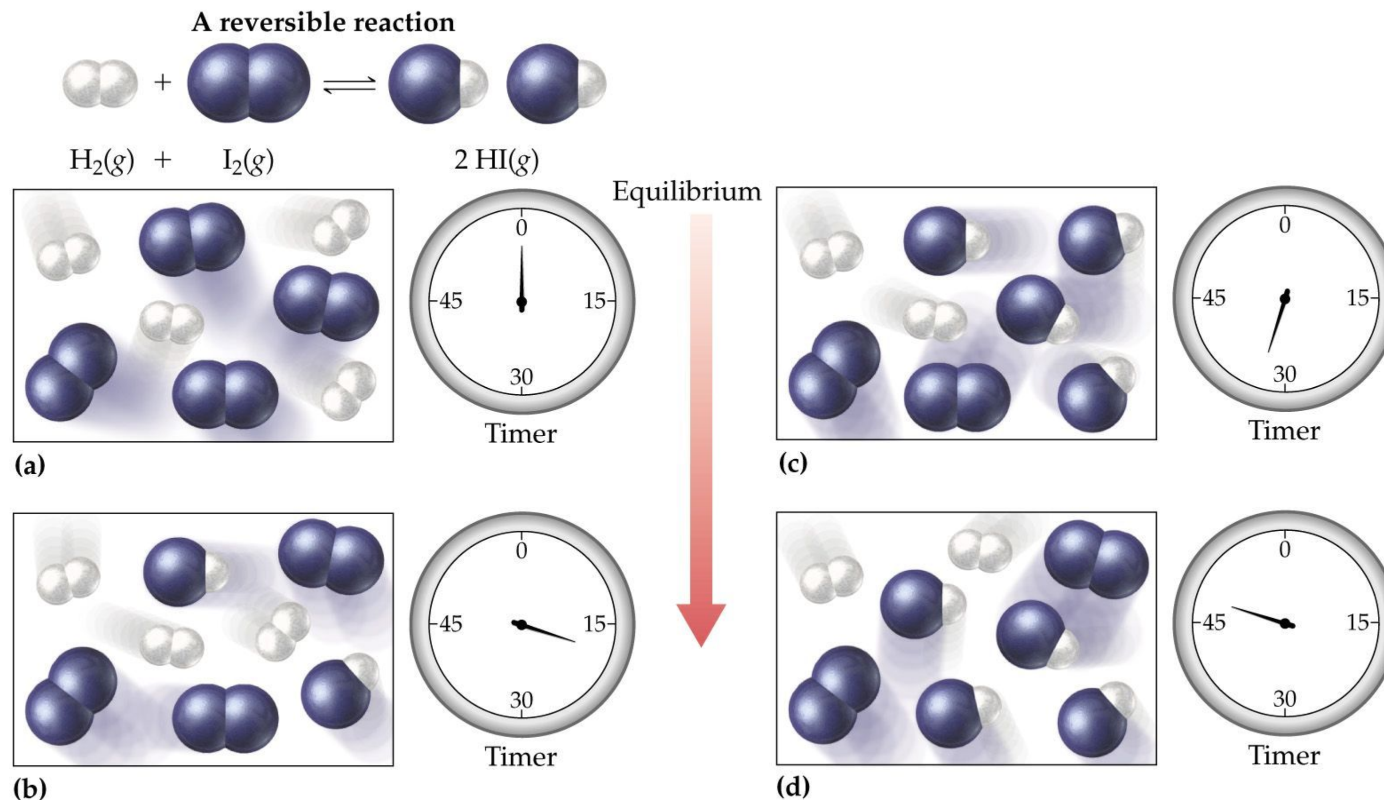
Ocorre? **Sim**

Extensão? **Parcialmente**

Velocidade ? **Moderada**

Incompleta / Reversível / Controle termodinâmico

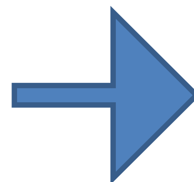
Conceito de Equilíbrio Químico



Reação em equilíbrio

É um processo reversível onde as quantidades de reagentes e produtos não se altera após atingido o estado de equilíbrio em uma dada condição.

Muitas reações não se completam, mas parecem "parar"

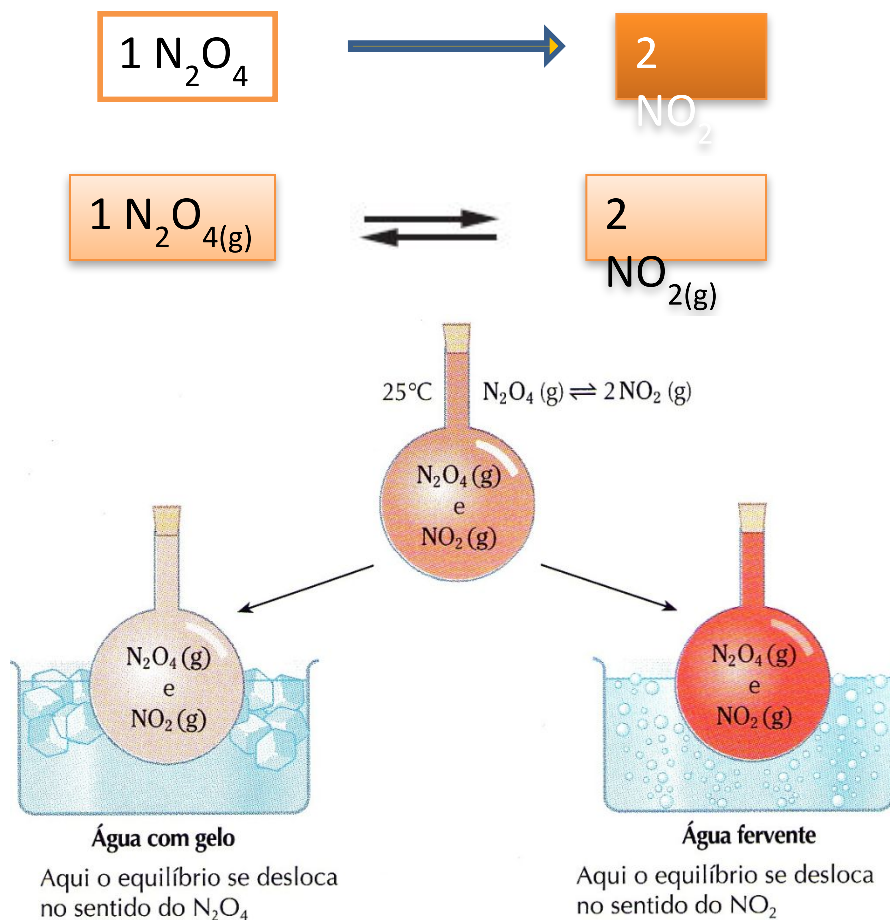


Estado de equilíbrio

O equilíbrio químico é dinâmico?

$1\ N_2O_4$ → $2\ NO_2$

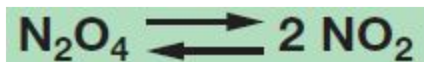
$1\ N_2O_{4(g)} \rightleftarrows 2\ NO_{2(g)}$



Água com gelo
Aqui o equilíbrio se desloca no sentido do N_2O_4

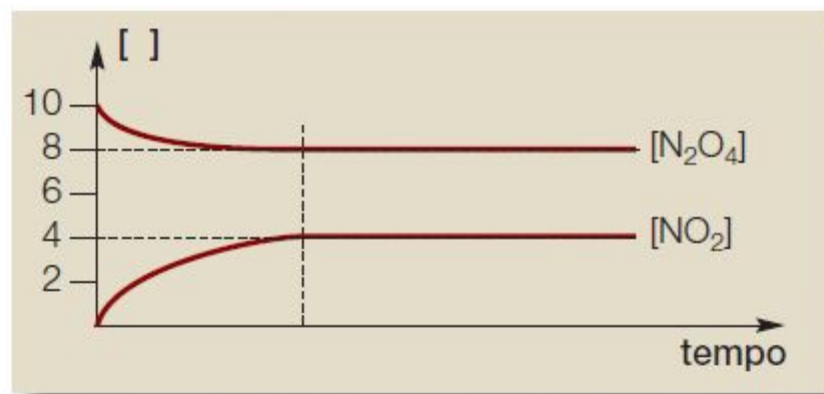
Água fervente
Aqui o equilíbrio se desloca no sentido do NO_2

O ***equilíbrio químico*** *ocorre quando as reações opostas acontecem a velocidades iguais*



$$\left.\begin{array}{l} v_d = k_d\,[N_2O_4] \\ v_i = k_i\,[NO_2]^2 \end{array}\right\} v_d = v_i \Rightarrow k_d\,[N_2O_4] = k_i\,[NO_2]^2$$

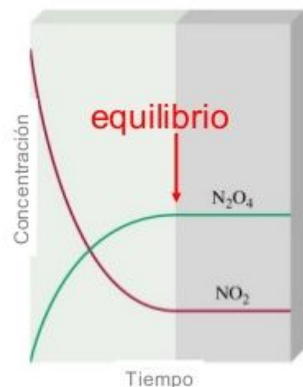
O equilíbrio é dinâmico



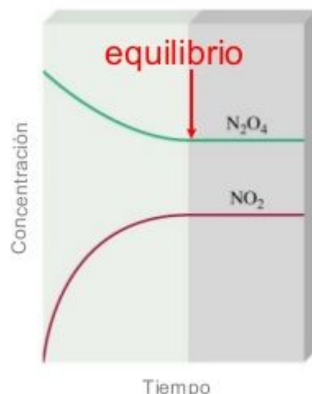
$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \therefore \frac{k_d}{k_i} = \frac{(4\ \text{mol L}^{-1})^2}{(8\ \text{mol L}^{-1})} = 2\ \text{mol L}^{-1}$$

Equilíbrio Químico





Al principio con NO_2



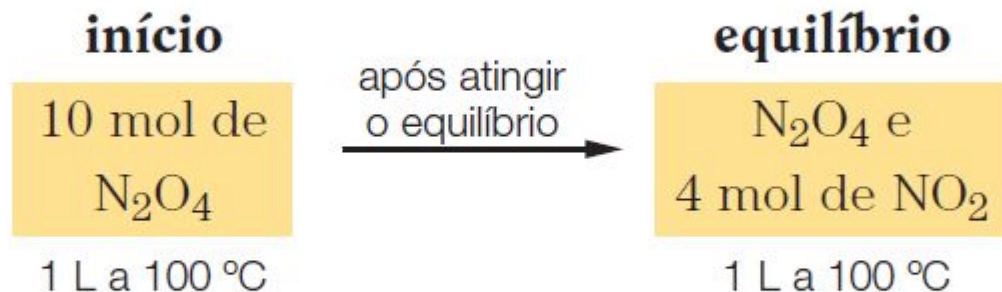
Al principio con N_2O_4



Al principio con NO_2 & N_2O_4

Table 14.1 The NO_2–N_2O_4 System at 25°C

Initial Concentrations (*M*)		Equilibrium Concentrations (*M*)		Ratio of Concentrations at Equilibrium	
$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}



Com base nestes dados podemos fazer a seguinte Tabela:

	N_2O_4	$\rightleftharpoons 2\ NO_2$
início	10 mol	0
proporção	gasta **x** mol	forma **y** mol
equilíbrio	**z** mol	4 mol

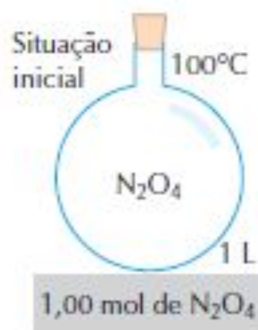
No Equilíbrio temos:

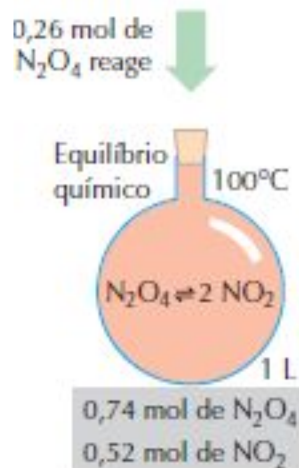
$$[N_2O_4] = \frac{8\ \text{mol}}{1\ \text{L}} = 8\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[NO_2] = \frac{4\ \text{mol}}{1\ \text{L}} = 4\ \text{mol L}^{-1}$$

Grau de equilíbrio

$$\alpha = \frac{\text{quantidade, em mols, que reagiu até atingir o equilíbrio}}{\text{quantidade, em mols, inicial do reagente}}$$

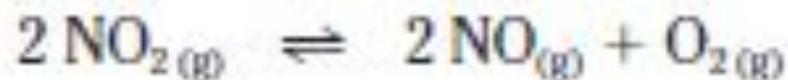


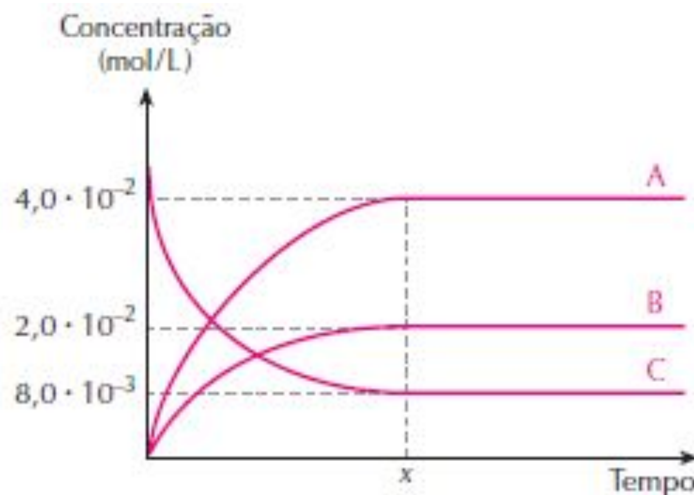


$$\alpha = \frac{0,26\ \text{mol}}{1,00\ \text{mol}} = 0,26 \qquad \text{ou} \qquad \alpha = 26\%$$

Varia entre 0 e 1 (0 – 100%) e mede o rendimento de uma dada reação.

Dentro de um recipiente contendo inicialmente apenas NO_2, ocorre o seguinte processo, a temperatura constante:





a) Associe as curvas A, B e C aos participantes da reação.
b) Que ocorre de especial no tempo *x?*
c) Calcule Kc para o equilíbrio em questão

1836, Cato Maximilian **Guldberg** e Peter **Waage**, postularam:

Lei da ação da massa

Considerar o equilíbrio homogêneo genérico:

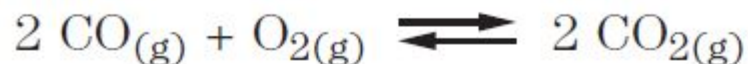


Onde A, B, C e D são as espécies químicas envolvidas e *a, b, c* e *d* são os coeficientes na equação química balanceada

A constante de equilíbrio, K_c ou K_{eq} é dada por:

$$K_c = \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b}$$

K_{eq}, que chamamos ***constante de equilíbrio***, é o valor numérico obtido quando substituímos as pressões parciais (gases) ou concentrações molares reais (aquosas) no equilíbrio na expressão da constante de equilíbrio



$$K_p = \frac{(P_{CO_2})^2}{(P_{CO})^2 \cdot (P_{O_2})}$$

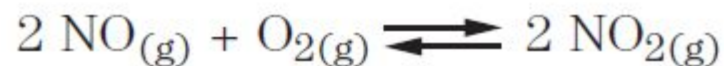
A expressão da constante de equilíbrio depende apenas da estequiometria da reação, e não de seu mecanismo

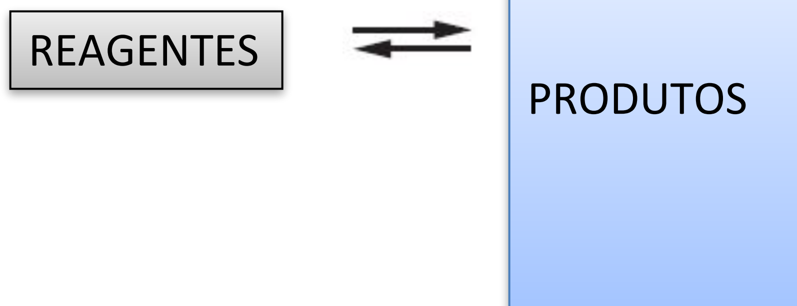
O valor da constante de equilíbrio a certa temperatura não depende das quantidades iniciais de reagentes e produtos, varia apenas com a **TEMPERATURA**

Escreva a expressão de equilíbrio, K_{eq}, para as seguintes reações:

a) $2O_{3(g)} = 3\ O_{2(g)}$
b) $2\ NO_{(g)} + Cl_{2(g)} = 2NOCl_{(g)}$
c) $Ag^{+}_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} = Ag(NH_3)_2{}^{+}_{(aq)}$

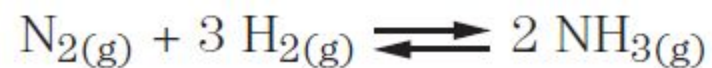
Ordem de grandeza das constantes de equilíbrio

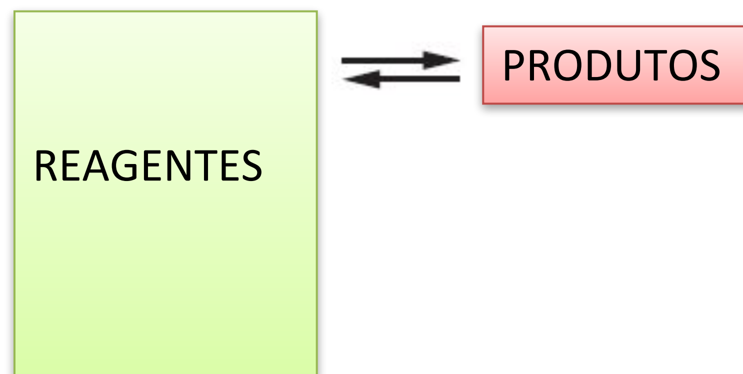




$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 \cdot [O_2]} \Rightarrow \quad K_c = 6{,}45 \cdot 10^5$$

K_{eq} >> 1: equilíbrio encontra-se à direita; predominam os produtos





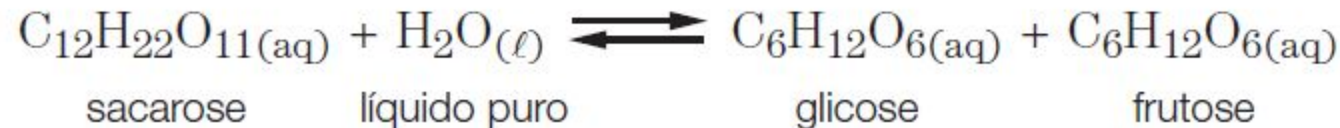
$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} \Rightarrow \quad K_c = 2{,}37 \cdot 10^{-3}$$

Keq << 1: equilíbrio encontra-se à esquerda; predominam os reagentes

A lição de casa: Em cálculos de constante de equilíbrio

1. A concentração de solutos deve ser em número de mols por litro;
2. As concentrações de gases devem ser expressas em atmosferas
3. As concentrações de sólidos, líquidos e solventes puros são omitidas porque são iguais à unidade

No equilíbrio:



$$K_c = \frac{[C_6H_{12}O_6] \cdot [C_6H_{12}O_6]}{[C_{12}H_{22}O_{11}]}$$

A constante de equilíbrio é **ADIMENSIONAL**

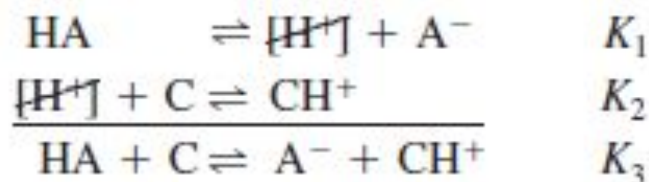
Manipulando Constantes de Equilíbrio

Considere a reação: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ $K_1 = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$

Se a direção da reação é reversa, o novo valor é recíproco do valor original de K

Constante de equilíbrio para a reação reversa: $H^+ + A^- \rightleftharpoons HA$ $K_1' = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} = 1/K_1$

Se duas reações são somadas, o novo valor de K é igual ao produto dos dois valores



$$HA \rightleftharpoons \cancel{[H^+]} + A^- \quad K_1$$
$$\cancel{[H^+]} + C \rightleftharpoons CH^+ \quad K_2$$
$$HA + C \rightleftharpoons A^- + CH^+ \quad K_3$$

A constante de equilíbrio para a soma de reações

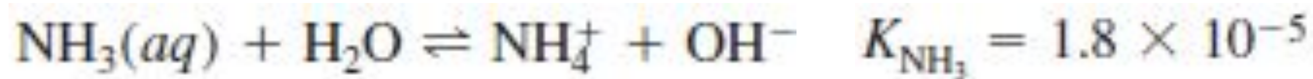
$$K_3 = K_1K_2 = \frac{\cancel{[H^+]}[A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[CH^+]}{\cancel{[H^+]}[C]} = \frac{[A^-][CH^+]}{[HA][C]}$$

Exemplo 2: Combinando Constantes de Equilíbrio

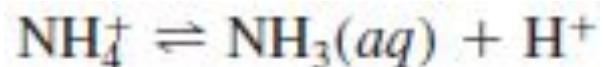
A constante de equilíbrio para a reação: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

É chamada: $K_w (= [H^+][OH^-])$ Seu valor é: 1.0×10^{-14} at 25°C

Dada a equação:



Encontre a constante de equilíbrio para a reação:



EQUILÍBRIOS HETEROGÊNEOS

Sistemas como hidrogênio$_{(g)}$-nitrogênio$_{(g)}$-amônia$_{(g)}$, estão todos na mesma fase



EQUILÍBRIO HOMOGÊNEO

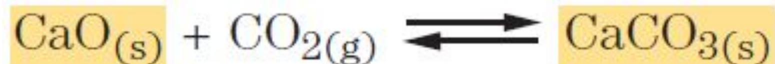
Quando as substâncias no equilíbrio estão em fases diferentes



EQUILÍBRIO HETEROGÊNEO



$$K_c = \frac{[CO_2]}{[O_2]}$$

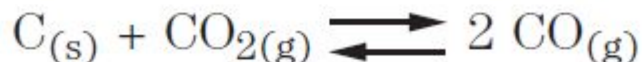


$$K_c = \frac{1}{[CO_2]}$$

Químico industrial francês **Henri-Louis Le Châtelier** (1850-1936)

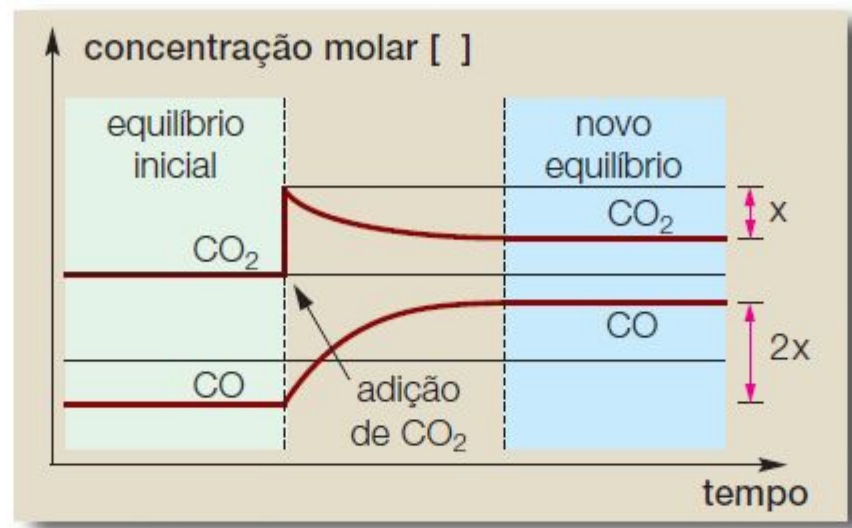
Princípio de Le Châtelier: *se um sistema em equilíbrio é perturbado por uma variação na temperatura, pressão ou concentração de um dos componentes, o sistema deslocará sua posição de equilíbrio de tal forma a neutralizar o efeito do distúrbio*

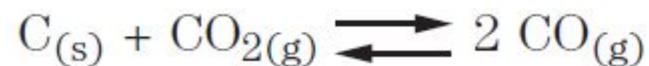
CONCENTRAÇÃO


$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ CO_{(g)}$$

1ª situação — adição de $CO_{2(g)}$

desloca para o lado direito.





$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ CO_{(g)}$$

2ª situação **— adição de $CO_{(g)}$**

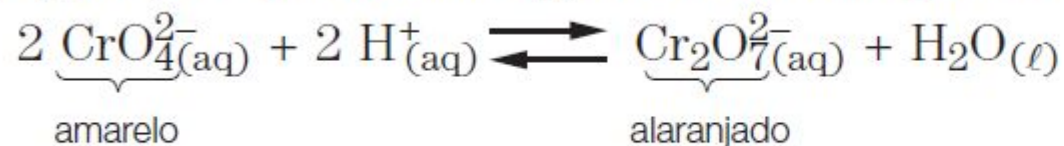
E a adição de $C_{(s)}$?

desloca para a esquerda.

3ª situação **— remoção de $CO_{(g)}$**

desloca para a direita.

Se considerarmos, agora, o equilíbrio a seguir em meio aquoso:



$$2\,\underbrace{CrO_{4(aq)}^{2-}}_{\text{amarelo}} + 2\,H^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons \underbrace{Cr_2O_{7(aq)}^{2-}}_{\text{alaranjado}} + H_2O_{(\ell)}$$

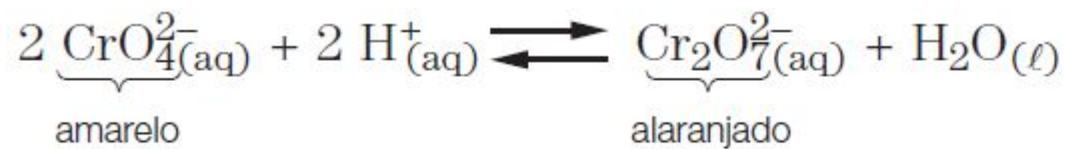
- quando: $\underbrace{[CrO_4^{2-}]}_{\text{amarelo}} < \underbrace{[Cr_2O_7^{2-}]}_{\text{alaranjado}}$, prevalece a cor alaranjada na solução.

- quando: $\underbrace{[CrO_4^{2-}]}_{\text{amarelo}} > \underbrace{[Cr_2O_7^{2-}]}_{\text{alaranjado}}$, prevalece a cor amarela na solução.

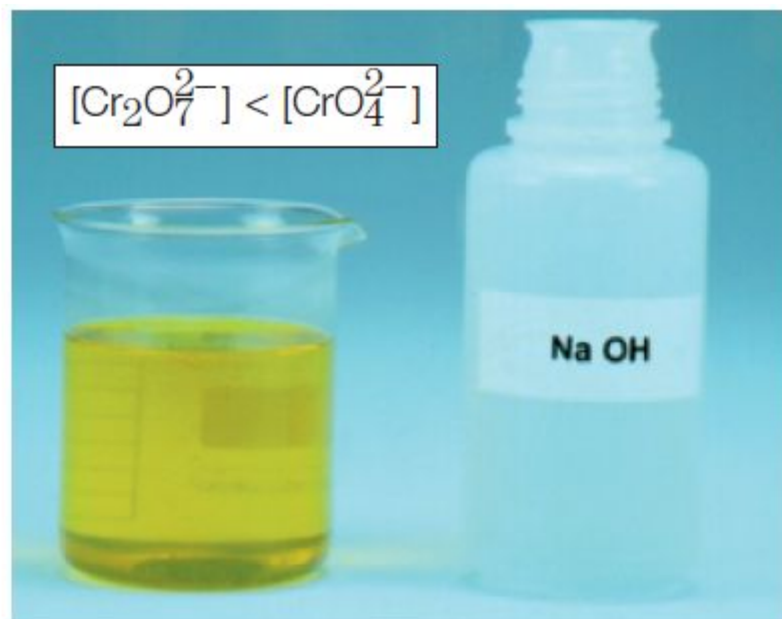




Adicionando NaOH

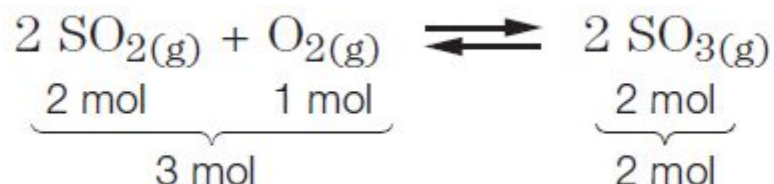






PRESSÃO

Considerar o seguinte equilíbrio a temperatura constante:



aumento de pressão  provoca contração de volume  o equilíbrio se desloca para o lado de menor volume (menor nº de mol)

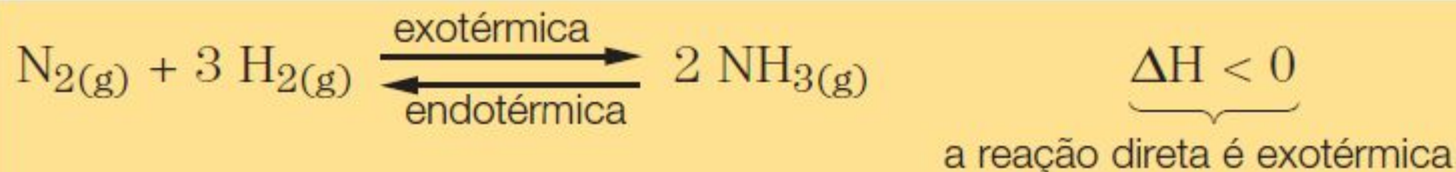
diminuição de pressão  provoca expansão de volume  o equilíbrio se desloca para o lado de maior volume (maior nº de mol)

↑**Pressão:** desloca o equilíbrio para a direita (menor volume).

↓**Pressão:** desloca o equilíbrio para a esquerda (maior volume).

TEMPERATUTA

Além de deslocar o equilíbrio a temperatura pode alterar o valor da constante de equilíbrio $K_{(eq)}$

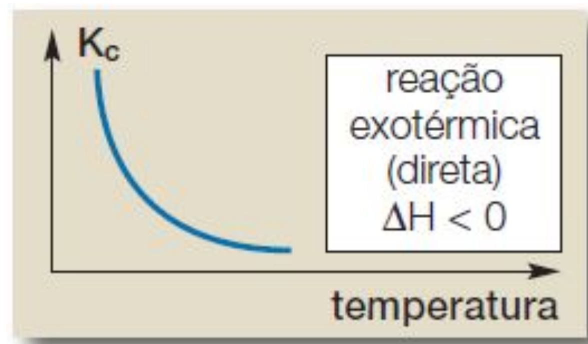


aumento da temperatura — desloca o equilíbrio no sentido da reação **endotérmica** (para a esquerda);

diminuição da temperatura — desloca o equilíbrio no sentido da reação **exotérmica** (para a direita).

elevação da temperatura

$$K_c = \frac{[NH_3]^2\downarrow}{[N_2]\uparrow[H_2]\uparrow} \Rightarrow K_c \text{ diminui}$$



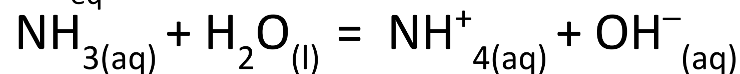
Catalisadores não deslocam equilíbrio.

Cálculo das concentrações no equilíbrio

Exemplo 3: Para o processo de Haber, $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$, $K_{eq} = 1,45 \times 10^{-5}$ a 500 ^{0}C. Em uma mistura em equilíbrio dos três gases a 500 ^{0}C, a pressão parcial de H_2 é 0,928 atm e a pressão parcial de N_2 é 0,432 atm. Qual é a pressão parcial de NH_3 nessa mistura no equilíbrio?

Cálculo das constantes de equilíbrio

Exemplo 4: Dissolve-se uma quantidade de $NH_{3(g)}$ suficiente em 5,00 L de água a 25 ^{0}C para produzir uma solução de 0,0124 mol/L de amônia. A solução é mantida até que atinja o equilíbrio. A análise da mistura em equilíbrio mostra que a concentração de OH^- é $4,64 \times 10^{-4}$ mol/L. Calcule a K_{eq} a 25 ^{0}C para a reação.



$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = NH^{+}_{4(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$$

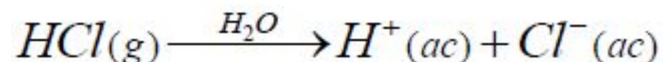
Teorias Ácido-Base



Teoria ácido-base de Arrhenius (1884)

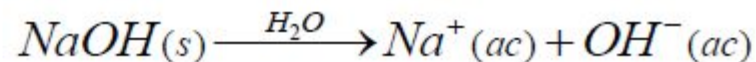
Teoria de Arrhenius: (ponto de partida, superada)

– **Ácido: substância que produz prótons (H^+) em água**



$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

– **Base ou álcali: substância que produz íons hidroxido (OH^-) em água**



$$NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + OH^-(ac)$$

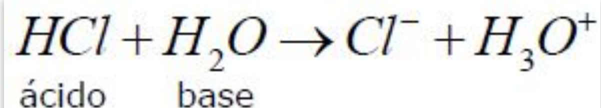


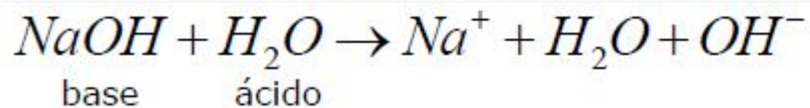
Teoria ácido-base de Brønsted-Lowry (1923)

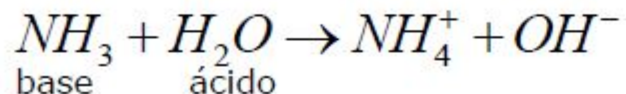
Hoje é a teoria aceita para ácidos e bases em solução aquosa

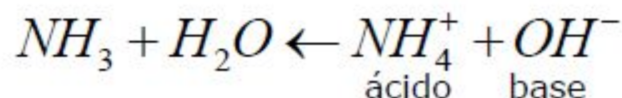
*"Espécies químicas que são capazes de **doar** prótons (**H^+**) são consideradas ácidos, enquanto espécies químicas que **recebem** prótons são consideradas bases."*

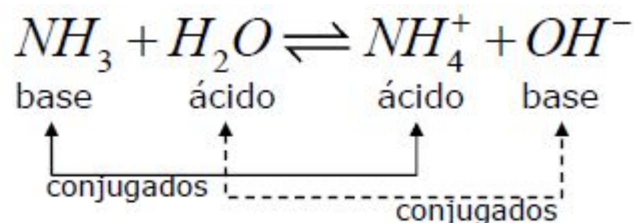
Reações ácido-base: reações de transferência de prótons



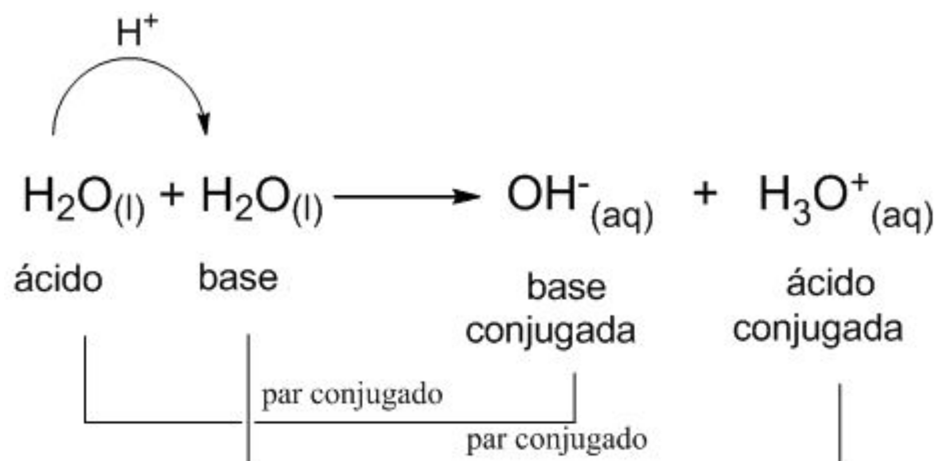








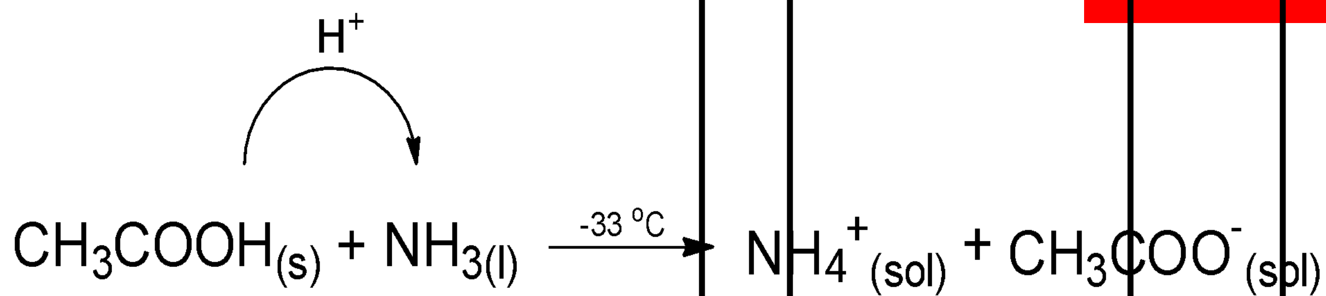
◄ Um ácido doa prótons apenas na presença de um receptor de próton (uma base). Da mesma forma, uma base recebe prótons somente diante de um doador de próton (um ácido).



Uma **base conjugada** é formada quando um ácido cede um próton.

Um **ácido conjugado** é formado quando uma base recebe um próton.

Meio não-aquoso!



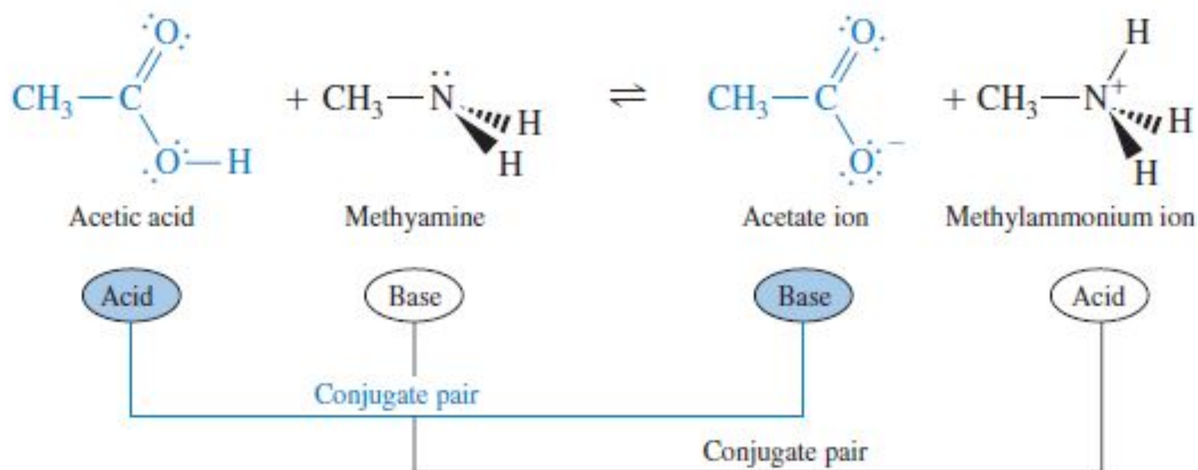
$$CH_3COOH_{(s)} + NH_{3(l)} \xrightarrow{-33\ ^{o}C} NH_4^{+}{}_{(sol)} + CH_3COO^{-}{}_{(sol)}$$

ácido

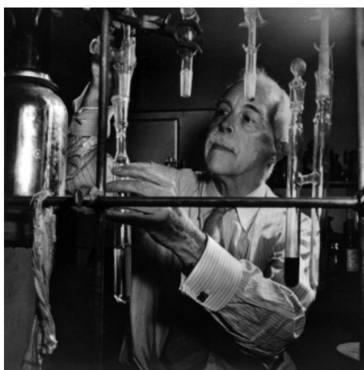
base

ácido conjugado da amônia

base conjugada do ácido acético



O ácido acético e o íon acetato são **um par ácido-base conjugado**, assim como o par metilamina e o íon metilamônio, esses pares estão relacionados entre si pelo ganho ou perda de um H^+

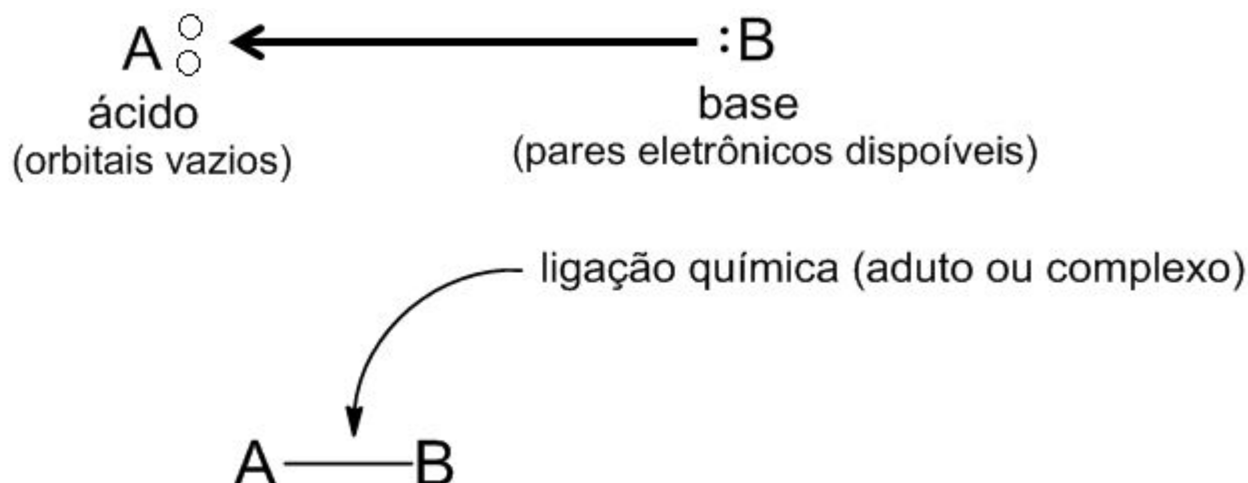


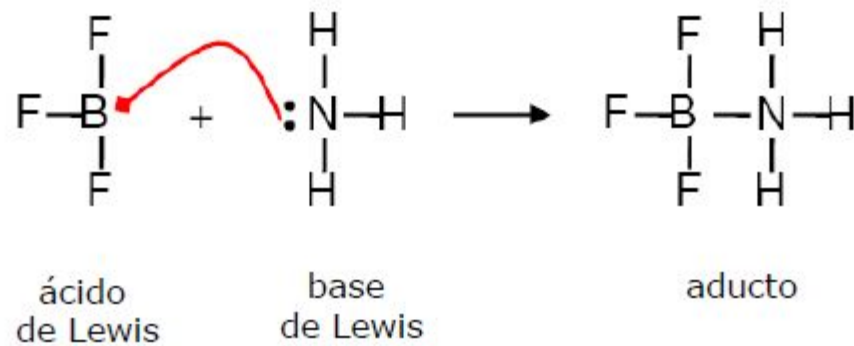
Teoria ácido-base de Lewis (1923)

Aceita hoje para ácidos e bases no geral

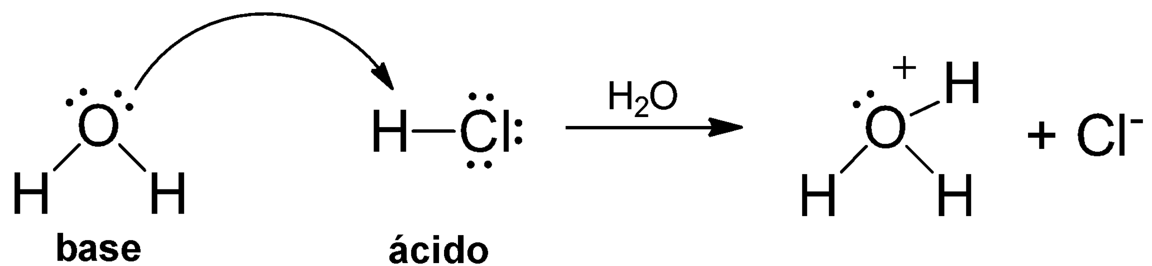
*"Espécies químicas que são capazes de **aceitar pares eletrônicos** são consideradas **ácidos**, enquanto espécies químicas que podem **doar pares eletrônicos** são consideradas **bases**."*

Reações ácido-base: reações de transferência de pares eletrônicos





ácido
de Lewis
base
de Lewis
aducto

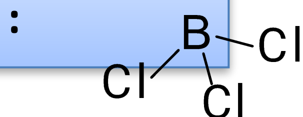


base
ácido
H2O
+ Cl-

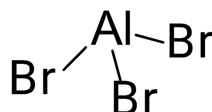
Como identificar ácidos e bases de Lewis?

Ácidos de Lewis: Possuem um centro de caráter positivo (δ^+) e orbitais vazios para acomodarem os elétrons oriundos da base. Podem ou não estar carregadas positivamente.

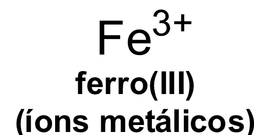
Exemplos:



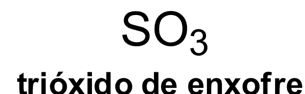
tricloreto de boro



tribrometo de alumínio



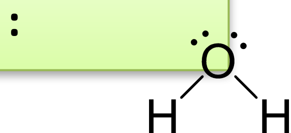
ferro(III)
(íons metálicos)



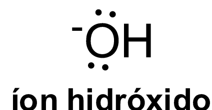
trióxido de enxofre

Bases de Lewis: São espécies que possuem pares eletrônicos não ligantes , ou seja, aptos a serem aceitos por ácidos de Lewis. Não necessariamente estão carregadas negativamente (espécies aniônicas).

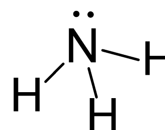
Exemplos:



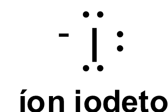
água



íon hidróxido



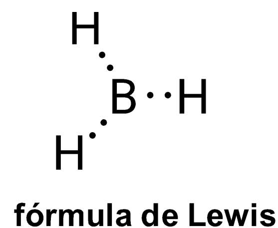
amônia

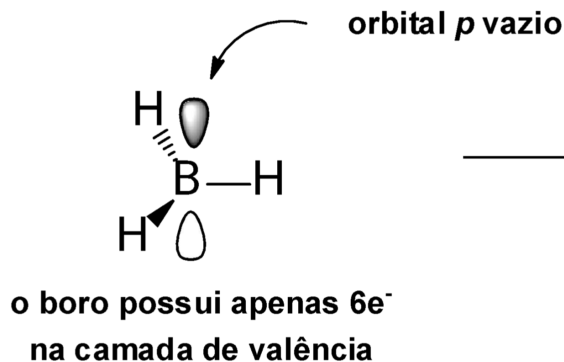


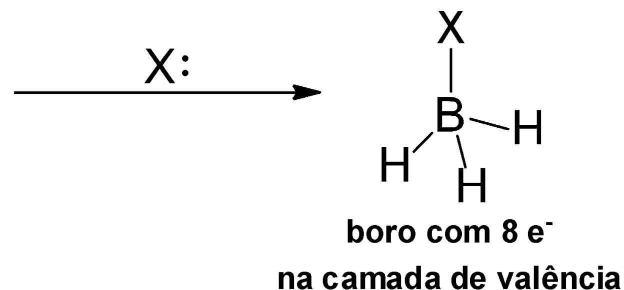
íon iodeto

Caso 1: Compostos com a camada de valência incompleta podem atuar como ácidos de Lewis.

Ex. Compostos planares de boro - ^{5}B: [He] $2s^2$ $2p^1$

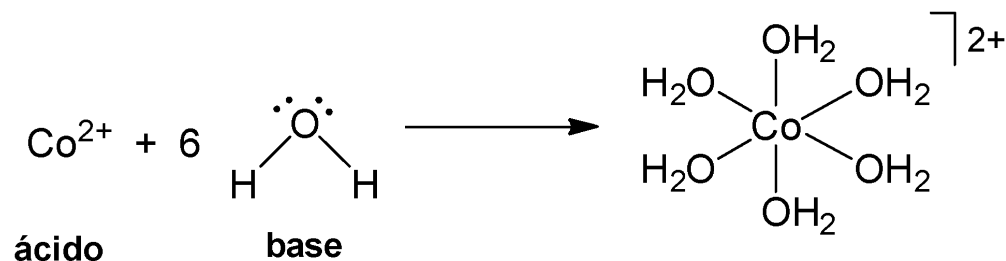


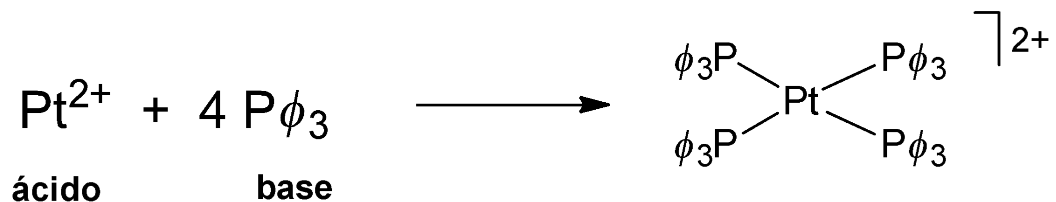




Caso 2: Cátions metálicos podem aceitar pares eletrônicos para gerar compostos de coordenação (íons complexos).

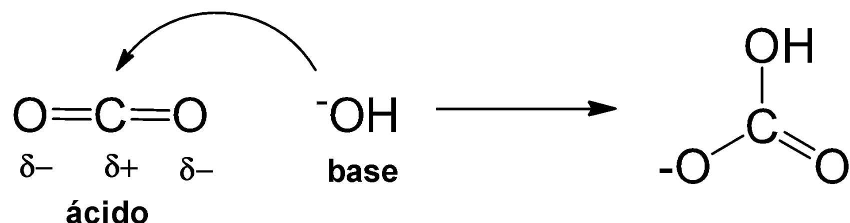
Ex. Formação de cátions complexos





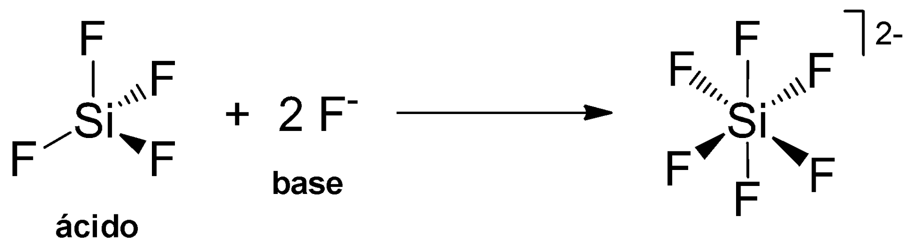
Caso 3: Uma molécula ou íon com seu octeto completo pode rearranjar sua camada de valência para acomodar um par eletrônico adicional.

Ex. Formação do ânion hidrogenocarbonato (bicarbonato)



Caso 4: Uma molécula ou íon pode expandir sua camada de valência (ou ter raio suficientemente grande) para acomodar pares eletrônicos extras.

Ex. Formação do ânion hexafluoreto de silício



Proposta para o ensino dos conceitos de ácidos e bases: construindo conceitos através da História das Ciências combinada ao emprego de um software interativo de livre acesso

https://revistas.pucsp.br/index.php/hcensino/article/view/9263